

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 25/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/25850 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. August 1996 (29.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00725 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1996 (22.02.96) (30) Prioritätsdaten: 195 06 141.1 22. Februar 1995 (22.02.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRISCH, Gerhard [DE/DE]; Westerwaldstrasse 7, D-61273 Wehrheim (DE). ZIMMER- MANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D- 64347 Griesheim (DE). SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Raenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: USE OF AEROGELS IN AGRICULTURE (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON AEROGELN IN DER LANDWIRTSCHAFT (57) Abstract The invention pertains to the use of aerogels as carrier materials for active substances in agriculture and veterinary medicine. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aerogelen als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen im landwirtschaftlichen und/oder veterinärmedizinischen Bereich.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Verwendung von Aerogelen in der Landwirtschaft

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aerogelen z.B. im landwirtschaftlichen und veterinärmedizinischen Bereich als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterial wie z.B. in der EP-A-O 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Darüber hinaus kann man die Aerogele grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S. Kistler, Nature 1931, 127, 741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien Aerogele dargestellt worden. Dabei konnten z.B. SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, ZrO_2 -, SnO_2 -, Li_2O -, CeO_2 -, V_2O_5 -Aerogele und Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C. Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 756ff).

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien, wie z.B. aus Melaminformaldehyd, bekannt (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221).

Anorganische Aerogele können dabei auf unterschiedlichsten Wegen hergestellt werden.

Beispielsweise können SiO_2 -Aerogele durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-0 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt.

Eine Alternative bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO_2 -Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende SiO_2 -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60 % erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wäßrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Ferner kann das SiO_2 -Gel auch auf Basis von Wasserglas hergestellt werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

In der deutschen Patentanmeldung 19502453.2 wird darüber hinaus die Verwendung von chlorfreien Silylierungsmitteln beschrieben.

Die durch überkritische Trocknung erhaltenen Aerogele sind, je nach dem speziell angewendeten Verfahren hydrophil oder kurzfristig hydrophob. Langfristig sind sie jedoch hydrophil.

Diese Hydrophilie kann durch einen Hydrophobisierungsschritt während der überkritischen Trocknung vermieden werden. Ein solches Verfahren ist aus der EP-A-0 396 076 bekannt.

Unterkritisch getrocknete Aerogele sind bedingt durch ihr Herstellungsverfahren (Silylierung vor der Trocknung) dauerhaft hydrophob.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, nach neuen Anwendungen für Aerogele zu suchen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Aerogele im landwirtschaftlichen und veterinärmedizinischen Bereich z.B. als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen geeignet sind.

Diese Wirkstoffe können aus den Bereichen der Insekticide, Fungicide, Herbicide, Acaricide, Piscicide, Rhodenticide, Molluscicide, Nematicide, Baktericide und/oder Parasiticide kommen. Ebenso können die Aerogele als Trägermaterial für Viren, Bakterien und/oder Bazillen wie z.B. Bacillus Thuringensis für die biologische Bekämpfung von nicht erwünschten Organismen dienen.

Die Wirkstoffe können entweder in gelöster und/oder in einem flüssigem Trägermedium in suspendierter Form einzeln oder zu mehreren auf die Aerogele aufgetragen oder absorbiert werden, wobei ein quasi flüssiger Zustand in den beschriebenen Hohlräumen der Aerogele erhalten bleibt. Flüssige Wirkstoffe können auch ohne zusätzliche Trägermedien aufgenommen werden. Hierbei können diese flüssigen Mittel zusätzlich noch mit Emulgatoren ionischer wie nichtionischer Art versehen werden. Ebenso können den Aerogelen vorzugsweise nach der Aufnahme der Wirkstoffzubereitungen Netz- und Dispergiermittel zugesetzt werden. Die Größe der Aerogelpartikel ist vorzugsweise größer als $0,1 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt größer als $1 \mu\text{m}$ und insbesondere größer als $5 \mu\text{m}$.

Die beladenen Aerogele können mit mindestens einem weiteren Trägermedium wie z.B. Talkum, Kreide, Kaolin und/oder vorzugsweise mit Wasser und/oder Ölen gemischt bzw. verdünnt beispielsweise auf Pflanzen, Tiere, Äcker, Land- und Wasserflächen ausgebracht werden.

Bevorzugt werden anorganische Aerogele verwendet. Unter einem anorganischen Aerogel ist in der vorliegenden Anmeldung ein Aerogel zu verstehen, das auf der Basis von anorganischen Materialien hergestellt wurde.

Unter den Begriff "Aerogele auf der Basis von anorganischen Materialien" fallen insbesondere auch solche Aerogele die beispielsweise durch Silylierung modifiziert wurden.

Bevorzugt sind Aerogele überwiegend aus SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder Mischungen davon. Diese können, je nach Verwendung, hydrophile und/oder hydrophobe Oberflächengruppen (z.B. OH, OR, R) aufweisen. Die Herstellung von Aerogelen mit hydrophilen und/oder hydrophoben Oberflächengruppen kann dabei nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind hydrophile oder hydrophobe SiO_2 -haltige Aerogele, insbesondere SiO_2 -Aerogele.

Darüber hinaus wurde überraschend gefunden, daß durch die Wahl eines geeigneten hydrophilen oder hydrophoben Aerogels entsprechende Stoffe, mit denen das Aerogel beladen wurde, beschleunigt bzw. verzögert freigesetzt werden können. Weiterhin können Aerogele als Dispergierungsmittel für Dispersionen von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen in feste oder flüssige Medien eingesetzt werden. Darüber hinaus können mit hydrophilen und/oder hydrophoben Stoffen beladene hydrophile oder hydrophobe Aerogele problemlos in hydrophile und/oder hydrophobe, flüssige, halbfeste bzw. feste Medien eingearbeitet werden, insbesondere, um mit Hilfe von hydrophilen Aerogelen hydrophobe (d.h. lipophile) Stoffe in flüssige und/oder halbfeste hydrophile Dispersionsmedien und mit Hilfe von hydrophoben Aerogelen hydrophile Stoffe in flüssige, hydrophobe Dispersionsmedien einzutragen. Hydrophobe Aerogele beispielsweise, schwimmen auf hydrophilen, wäßrigen Medien auf. Ferner können auch flüssige, hydrophile oder hydrophobe Stoffe in feste, frei rieselfähige Pulver oder Granulate überführt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen belegt, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Zunächst wird die Herstellung eines hydrophoben bzw. hydrophilen Aerogels beschrieben. Diese Aerogele wurden in den nachfolgenden Beispielen 1 bis 39 (Tabelle 1 bis 5) jeweils beide eingesetzt.

Die Angabe der einzelnen Bestandteile in den Tabellen sind Angaben in Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Darstellung eines dauerhaft hydrophoben Aerogels

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C20) gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,3 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 3 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Anschließend wurde das acetonhaltige Gel mit Trimethylchlorsilan silyliert (5 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,15 g/cm³, seine spezifische Oberfläche nach BET lag bei 480 m²/g und es war dauerhaft hydrophob.

Beispiel 2**Darstellung eines hydrophilen Aerogels**

Das in Beispiel 1 hergestellte, dauerhaft hydrophobe Aerogel wurde bei 600°C in einem leichten Luftstrom mittels einem Röhrenofen 1 Stunde pyrolysiert. Das erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,18 g/cm³, eine spezifische Oberfläche nach BET von 450 m²/g und war hydrophil.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Hostathion	20							
Hostaquick		15						
Malathion			18					
Parathion				12				
Deltamethrin					3			
Cypermethrin						4		
Anilophos							10	
Fenthion								5
Aerogel	36,5	46	49	54	53	50	40	51
Xylol	30	25				10		
Genapol X060			2	1	1			
Solvesso 150			20		20	20	30	30
Emulsogen EL 400	6	5,5	4	4,5	3	2	6	5
Ca-Dodecylbenzylsulfonat	3	3,0	2	2	1	1	3	2
Vanisperse CB	4	4,5	4	3	6	8	4	3
Hostapon T	0,5	1,0	1,0	0,5	1	1	1	1
Soprophor FL				3	2	4	1	2
Solvesso 200				20	10		5	
Morwet D 425								1

Tabelle 2

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16
Endosulfan	15							
Silafluofen		10						
Diclofopmethyl			20					
Phenoxaprop-P-Ethyl				18				
Aerogel	39	62	41	38	38	35	50	39
Xylol			25					
Genapol X060		3	1	2		1	2	3
Solvesso 150	35	15		28	32	35	20	30
Emulsogen EL 400	4		4	2	4	4	4	4
Ca-Dodecylbenzylsulfonat	2		2	1	2	2	2	2
Vanisperse CB		1	4		6	10	12	4
Hostapon T	1	1	1	1	1	1	2	1
Soprophor FL		4	2	5	1			1
Solvesso 200								10
Morwet D 425	4	4		5				
Prochloraz					16			
Fluoxypyr						12		
Oxyfluofen							8	
BAS 480 F								6

Tabelle 3

Beispiel	17	18	19	20	21	22	23
Aerogel	46,4	43,2	49	39	54	52	41
Xylol	25						
Genapol X060		4	3		4	4	
Solvesso 150		30	27,3	20,5			
Emulsogen EL 400	6			6			4
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3			3			2
Vanisperse CB	5			6			
Hostapon T	0,6	0,8	0,7	0,5	0,9	0,8	0,8
Soprophor FL	4	5	5		3	3	3
Solvesso 200					25,1	27,2	34,2
Morwet D 425		6	6		5	5	5
Pyrazophos	10						
Ioximylactanoat		11					
Bromoximylactanoat			9				
CMPP-butyl-ester				25			
Diflubenzuron					8		
Propiconazol						8	
Cyproconazol							10

Tabelle 5

Beispiel	33	34	35	36	37	38	39
Aerogel	52	55	42	42	52	48	38
Genapol X060	1	2		1	2	1	2
Solvesso 150		25	25	10	8	5	20
Isophoron			10	24	25	25	20
Emulsogen EL 400	4	4	6	6		6	6
Ca-Dodecylbenzylsulfonat	2	2	3	3		3	3
Vanisperse CB	10					6	
Hostapor T	1	1	1	1	1	1	1
Sophrophor FL		5	1	1	2		5
Solvesso	25						
Morwet D 425			4	4	5		
Prosulfocarb	5						
Cyfluthrin		6					
Imazalil			8				
Ethofumesate				8			
PMP					5		
DMP						5	
Metamitron							5

Patentansprüche

1. Verwendung von Aerogelen als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen in landwirtschaftlichen und/oder veterinärmedizinischen Bereich.
2. Verwendung von Aerogelen gemäß Anspruch 1 als Trägermaterial für Insekticide, Fungicide, Herbicide, Acaricide, Psicicide, Rhodenticide, Molluscicide, Nematicide, Baktericide und/oder Parasiticide.
3. Verwendung von Aerogelen gemäß Anspruch 1 als Trägermaterial für Viren, Bakterien und/oder Bazillen.
4. Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Aerogel und mindestens eine im landwirtschaftlichen und/oder veterinärmedizinischen Bereich aktiv wirksame Substanz.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiv wirksame Substanz im Trägermedium in flüssiger, gelöster oder suspendierter Form vorliegt.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Emulgator enthält.
7. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Netz- und Dispergiermittel enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 96/00725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N25/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9411 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B07, AN 94-089171 XP002007255 & JP,A,06 040 714 (SHIONOGI & CO LTD) , 15 February 1994 see abstract	1-7
X	DE,A,26 52 163 (KB KOCKUMS CHEMICAL AB & CO) 12 January 1978 see page 16, paragraph 2; examples 1-4	1-7
X	US,A,3 235 451 (ODENEAL) 15 February 1966 see column 1, line 16 - column 2, line 10	1-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1996

Date of mailing of the international search report

06.08.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/EP 96/00725

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 23, 2 December 1968 Columbus, Ohio, US; abstract no. 95399, W. EBELING, D.A. REIERSON & R.E. WAGNER: "Influence of repellency on the efficacy of blatticides.IV.Comparison of four cockroach species." page 8913; XP002007253 see abstract & J. ECON. ENTOMOL., vol. 61, no. 5, 1968, pages 1213-1219,	1-7
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 12, 24 March 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99465q, S. SUZUKI & T. HIDAKA: "Gelled solid containing volatile active ingredients" page 337; XP002007254 see abstract & JP,A,54 092 630 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) 23 July 1979	1-7
A	--- EP,A,0 171 722 (BASF AG) 19 February 1986 cited in the application see the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No

PCT/EP 96/00725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2652163	12-01-78	SE-B- 421042	23-11-81
		AR-A- 221686	13-03-81
		AU-B- 2611177	21-12-78
		BE-A- 848892	16-03-77
		CA-A- 1080500	01-07-80
		FR-A,B 2356430	27-01-78
		GB-A- 1572718	30-07-80
		JP-A- 53003512	13-01-78
		LU-A- 76238	23-05-77
		NL-A- 7613404	02-01-78
		SE-A- 7607389	30-12-77

US-A-3235451	15-02-66	NONE	

EP-A-0171722	19-02-86	DE-A- 3429671	20-02-86
		DE-D- 3587868	04-08-94
		JP-C- 1836532	11-04-94
		JP-A- 61046237	06-03-86
		SU-A- 1407390	30-06-88
		US-A- 4667417	26-05-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00725

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N25/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9411 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B07, AN 94-089171 XP002007255 & JP,A,06 040 714 (SHIONOGI & CO LTD) , 15.Februar 1994 siehe Zusammenfassung ---	1-7
X	DE,A,26 52 163 (KB KOCKUMS CHEMICAL AB & CO) 12.Januar 1978 siehe Seite 16, Absatz 2; Beispiele 1-4 ---	1-7
X	US,A,3 235 451 (ODENEAL) 15.Februar 1966 siehe Spalte 1, Zeile 16 - Spalte 2, Zeile 10 ---	1-7

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2.Juli 1996	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06.08.96
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00725

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 23, 2.Dezember 1968 Columbus, Ohio, US; abstract no. 95399, W. EBELING, D.A. REIERSON & R.E. WAGNER: "Influence of repellency on the efficacy of blatticides.IV.Comparison of four cockroach species." Seite 8913; XP002007253 siehe Zusammenfassung & J. ECON. ENTOMOL., Bd. 61, Nr. 5, 1968, Seiten 1213-1219,</p>	1-7
X	<p>--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 12, 24.März 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99465q, S. SUZUKI & T. HIDAKA: "Gelled solid containing volatile active ingredients" Seite 337; XP002007254 siehe Zusammenfassung & JP,A,54 092 630 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) 23.Juli 1979</p>	1-7
A	<p>--- EP,A,0 171 722 (BASF AG) 19.Februar 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern altes Aktenzeichen
PCT/EP 96/00725

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2652163	12-01-78	SE-B- 421042	23-11-81
		AR-A- 221686	13-03-81
		AU-B- 2611177	21-12-78
		BE-A- 848892	16-03-77
		CA-A- 1080500	01-07-80
		FR-A,B 2356430	27-01-78
		GB-A- 1572718	30-07-80
		JP-A- 53003512	13-01-78
		LU-A- 76238	23-05-77
		NL-A- 7613404	02-01-78
		SE-A- 7607389	30-12-77

US-A-3235451	15-02-66	KEINE	

EP-A-0171722	19-02-86	DE-A- 3429671	20-02-86
		DE-D- 3587868	04-08-94
		JP-C- 1836532	11-04-94
		JP-A- 61046237	06-03-86
		SU-A- 1407390	30-06-88
		US-A- 4667417	26-05-87
